

沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法及其制品

IAP20 Rec'd PCT/10 03 FEB 2006

技术领域

本发明涉及一种中空纤维膜的制法，尤其是涉及一种沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制作方法和采用高分子量聚偏氟乙烯与高比例的有机添加剂相结合的一种制膜液配方以及由此所得的制品。

背景技术

聚偏氟乙烯 (PVDF) 因其具有优良的分选性能及化学稳定性，在膜分离技术中逐渐得到重视。现有技术往往采用 3 万—20 万分子量 (MW) 的聚偏氟乙烯，并且以提高制膜液中的 PVDF 浓度的办法，使所制备的中空纤维膜获得足够的强度。例如，美国专利 US5066401 中公开了一种基于 PVDF 材料的膜材料，其制膜液中 PVDF 的比率达到 70%—98%。但是，采用高浓度的 PVDF 的结果是，不得不提高熔融温度，才能将 PVDF 充分熔融 (上述美国专利中制膜液的熔融温度达到了 240℃)，由此将会产生不适时的热致相分离的副效应，又影响了成膜的性能。另一方面，采用该制备法所制得的中空纤维膜虽具备了一定的强度，膜的孔隙率仍然不能令人满意。尤其是该聚合物在较高温度熔融时，其内的气体和空隙被排出，使聚合浆液的密度达到较大值，高密度的结果必然是低孔隙率和大的孔径 (上述美国专利中所公开的成膜平均孔径为 0.45 μm)。

PVDF 是一种疏水性材料，制膜时容易生成不亲水的致密皮层。同时，较低分子量的 PVDF 易制成大孔径的膜，高分子量的 PVDF 易制成小孔径的膜。报道常见于平板多孔膜、中空纤维内压膜，或者是膜公称孔径以 0.1—0.45 μm 的见多，或者说膜断面支撑层以双向指状大孔、针状大孔、单向指状孔或部分指状孔见多。

不对称膜由多孔支撑亚层和薄的皮层构成，在多孔亚层中，通常的液-液相分离所制膜可以观察到指状、针状大空穴存在 (如附图 6 和附图 7 所示)，大空穴的存在通常是不利的，将会在膜的内部造成薄弱部位，应用中易于沉积。

采用常规方法制造的多孔聚偏氟乙烯中空纤维膜虽然有皮层，但膜支撑层上有大孔穴存在 (例如 JP, 1-22003, B)，因此会造成膜机械强度的降低。

BEST AVAILABLE COPY

另一方面, 日本专利 JP54-16832A 公开了一个用丙酮作溶剂制备具有均匀孔径的聚偏氟乙烯膜的方法, 丙酮沸点低 (56.5°C), 不是 PVDF 的良溶剂, 为了溶解树脂需要加热至近沸点温度, 这样制膜液具有不稳定的缺陷, 在室温下易凝胶, 而且用丙酮作溶剂的制膜液有 PVDF 含量低、粘度低, 不能形成自支撑中空纤维的问题。

有人为了改善制膜工艺的复杂性, 申请了名为“聚偏氟乙烯中空纤维多孔膜制法”的专利 (95117497.5), 该专利公开了一种采用干—湿法或湿法纺制制取高透过量、较大孔径的聚偏氟乙烯中空纤维的制膜方法, 使之具有非对称结构, 其中所述的制膜液中包括下述物质: 聚偏氟乙烯 15~25% (重量)、非溶剂 0.5~5%、表面活性剂 1~10%、高分子成孔剂 1~20%、溶剂 82.5~40%。随后, 该申请人又在此基础上申请了名为“偏氟乙烯中空纤维多孔膜制法及产品” (98103153.6)。它系将用湿法或干—湿法纺制出的聚偏氟乙烯中空纤维多孔膜进行拉伸处理, 拉伸伸长率控制在 60~300%。由该方法制成的聚偏氟乙烯中空纤维多孔膜的公称孔径为 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 、纯水透过通量为 $300\sim 10000\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 、0.1Mpa, 孔隙率为 70~90%。

以上诸种膜的形式、膜结构, 在应用中易影响膜的抗压强度, 易形成膜表面截留沉积、膜性能衰减。由于水表面的张力的作用, 通常现有技术所制得的小孔径超滤膜水通量也较低, 限制了其在水相分离中的应用。

发明的公开

本发明主要是解决现有技术所存在的较低分子量 PVDF 制膜液的配比不甚合理, 制膜液制备较为困难, 制膜工艺较为复杂、透水量不甚高; 或者为了增加透水量, 通常在所述的中空纤维的多孔支撑层采用指状孔结构 (会影响中空纤维的整体机械性能和使用寿命, 中空纤维膜体易被压扁) 等的技术问题。

本发明的目的是提供一种利用高重均分子量 (MW) 的 PVDF 树脂以及高比例的有机添加剂 (作为致孔剂) 的制膜液配方以及采用沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法; 本发明同时还提供了一种采用本制法生产出一种具有不对称结构的, 内、外双皮层的, 而且该膜的多孔支撑层为无空穴的海绵状网络结构层的中空纤维超滤膜材料。

本发明的上述技术问题主要是通过下述技术方案得以解决的: 一种沉浸

凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法，系经过下述步骤完成：

- a、将下述物质加入反应釜中，在一定的温度下，溶解搅拌制成制膜液：高重均分子量的聚偏氟乙烯为 18-25%（重量比）；有机添加剂为 22-25%（重量比）；无机添加剂为 0.5-5.0%（重量比）；溶剂为 59.5-45.0%（重量比）；
- b、上述制膜液通过双套管喷头，与置于喷头中心管内的复合支撑液一同喷出；
- c、经迅速蒸发后，所述的制膜液与管内的复合支撑液一同进入一级沉浸液中，接着进入二级凝胶液中沉淀，进行二级分相凝胶；
- d、经漂洗后，对该相转化膜进行亲水处理；
- e、一体化连续制成双皮层、全海绵状支撑层的外压式中空纤维膜。

本发明采用高重均分子量的 PVDF 树脂材料，既可保证成膜的机械强度，又避免了高浓度 PVDF 带来熔解困难，同时，将其与较高比例的有机添加剂（作为成孔剂）相结合，巧妙地克服了其影响成膜性能的弊端，为本发明采用沉浸凝胶法纺制外压式的生产方法制成聚偏氟乙烯中空纤维膜创造了条件。

作为优选，所述的聚偏氟乙烯的特性粘度为 1.65-2.00，重均分子量为 40 万至 80 万道尔顿。

作为优选，所述的聚偏氟乙烯特性粘度为 1.75-1.85，重均分子量为 50 万-70 万道尔顿。当聚偏氟乙烯超过一种时，总加入量不变。

中空纤维成膜过程中，制膜液经过短时间蒸发（0.02 秒-0.2 秒），进入沉淀剂，溶剂和沉淀剂的交换在初生态纤维内外两个表面同时发生，并相互作用而影响膜的最终结构，本发明充分利用这一特点，通过配制混合芯液：10-80%（重量比）溶剂、5-30%（重量比）醇类与多元醇类、0.5-5%（重量比）表面活性剂和去离子水，控制内表面的交换速率，降低沉淀速度，避免大空穴产生，又使纤维在牵引中不会由于芯液的粘度而使膜产生细颈状节，影响膜质量。通过二级沉淀控制初生态膜外表面的交换速率，掌握溶液在 40-80%（重量比）的溶剂中沉淀 1.5 秒-4.0 秒，后于 5-30%（重量比）溶剂中沉淀 4 秒-120 秒，以延迟分相时间。应掌握内沉淀剂（芯液）的交换速率比外沉淀剂交换速率略快。可得到外压式、局部断面表现为：从外皮层向内皮层网络孔逐渐增大的海绵结构聚偏氟乙烯中空纤维超滤膜（附图 1-5 所示）。本发明解决了现有该类技术中所生产的中空纤维的结构中存在的大空穴等问题。

添加剂的种类、用量对膜的性能有很显著的影响，对于不同的体系，相同的添加剂的作用效果差异很大，较大分子量的添加剂易形成大孔，可以改变溶液中分子的交联，如聚乙烯吡咯烷酮等。较小的添加剂易形成小孔，如氯化锂等，由于小分子添加剂可以进入聚合物分子链的间隙与聚合物分子中的官能团络合，增加膜性能的稳定性。通过多种添加剂相互协调，有机配合，能达到较佳致孔效果，提高膜通量。

除影响成膜特性的因子之外，膜孔径大小还与制膜液中所加入的致孔剂的数量有关，某种意义上，致孔剂是充当制膜液中的孔隙填充剂；在膜凝胶过程中，致孔剂则会沉淀出来，致孔剂和溶剂从制膜液中向外扩散、交换的过程中，形成了膜孔隙。通过控制致孔剂的数量及其向外扩散的速率，即可控制成膜的孔隙率和孔径大小。因此，在本发明中采用适宜的高数量的致孔剂有助于 PVDF 树脂的熔解，可降低熔解温度。作为优选，所述的有机添加剂是指聚乙烯吡咯烷酮类、聚乙二醇类、聚乙烯醇、吐温型乳化剂、曲通类乳化剂中的两种或两种以上，当有机添加剂超过两种时，总量加入量不变。

作为优选，所述的制膜液中，有机添加剂的比例为 22%-25%（重量比）。

作为优选，所述的有机添加剂可以是聚乙烯吡咯烷酮（PVP），其重均分子量范围是 11000-100 万道尔顿；所述的有机添加剂的比例为 22%-25%（重量比）。

作为优选，所述的无机添加剂是指氯化锂、硝酸锂、醋酸钠、硝酸钠溶液中的一种或两种，当有机添加剂超过两种时，总量加入量不变。

作为优选，所述的溶剂是指 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、磷酸三乙酯中的一种或两种，当有机添加剂超过两种时，总量加入量不变。所有的这些溶剂都会使膜形成前表层，这层表层将引起溶剂置换速度的提高。

作为优选，所述的复合支撑液是指聚偏氟乙烯的溶剂 10-80%（重量比）、醇类与多元醇类 5-30%（重量比）、表面活性剂 0.5-5%（重量比），其余为去离子水。

作为优选，所述分相凝胶前的蒸发时间为 0.02-0.2 秒；所述的一级沉浸液的组份是聚偏氟乙烯的溶剂为 40-80%（重量比），凝胶时间为 1.5-4.0 秒；二级凝胶液的组份是聚偏氟乙烯的溶剂为 5-30%（重量比），凝胶时间为

4. 0-120 秒。

作为优选, 所述的亲水剂为 10-80% (重量比) 的丙三醇、0.05-5% (重量比) 的羟丙基纤维素、0.5-5% (重量比) 的曲通型乳化剂中的一种或多种。

一种根据前述的沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法, 所得中空纤维膜的制品为内外双皮层结构, 所述的外皮层比内皮层致密, 其间的膜断面的支撑体为全海绵状结构, 且超滤膜公称孔径为 $0.01-0.06\ \mu\text{m}$, 膜纯水透过通量为 $150-800\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, 25°C , 1bar 孔隙率 70-85%, 纤维膜抗压强度 $\geq 0.5\text{Mpa}$ 。

因此, 本发明与现有的制膜工艺相比具有制膜液配方合理, 所采用的蒸发-沉浸纺制, 二级分相凝胶, 亲水处理, 一体化连续成膜的制膜工艺简单、易行, 对设备要求不高, 工艺过程易于控制等特点。由此纺制出的中空纤维膜具有支撑层全海绵状内、外双皮层的结构合理, 抗压强度高, 水通量大, 膜性能衰减较慢, 在膜表面不易形成截留沉积等特点。可广泛用于生化、食品、医疗、造酒、净化等多种工业领域或家用产品中。

附图说明

附图 1 是本发明的中空纤维膜横断面的电镜相片;

附图 2 是本发明的中空纤维膜局部横断面的电镜相片;

附图 3 是本发明的中空纤维膜外皮层的电镜相片;

附图 4 是本发明的中空纤维膜海绵状支撑层的电镜相片;

附图 5 是本发明的中空纤维膜纵切面的电镜相片;

附图 6 是现有技术中的一种横切面的电镜相片;

附图 7 是现有技术中的另一种横切面的电镜相片。

实现本发明的最佳方法

下面通过实施例, 并结合附图, 对本发明的技术方案作具体的说明。

实施例 1: 选用上海三爱富材料公司生产的牌号为 FR904 (重均分子量 80 万道尔顿) 的聚偏氟乙烯树脂 18% (wt), 特性粘度为 1.95。上海胜浦新材料有限公司生产的 (PVP) 聚乙烯吡咯烷酮 K-30 (重均分子量 45000 道尔顿) 12.5% (wt), 日本进口的聚乙二醇 PEG-600 为 8% (wt), 日本进口的吐温-80 为 1.5% (wt), 硝酸锂 0.5% (wt), 上海化学试剂公司生产的 N-甲基吡咯烷酮 29.5%

(wt), BASF 公司生产的二甲基乙酰胺 30% (wt), 将上述物质 (参见表 1) 按秩序投入溶解釜内, 在 85℃ 温度下搅拌, 制得均匀制膜液, 在 80℃ 温度釜内循环脱泡, 保持制膜液 80℃ 通过双套管喷丝头, 与喷头中心管内的复合支撑液一起喷出。所述的复合支撑液系由偏氟乙烯的溶剂 50% (wt), 醇类与多元醇类 8% (wt), 表面活性剂 5% (wt) 和去离子水 37% (wt) 构成。喷出的制膜液经过约 0.1 秒的蒸发, 进入 40% (wt) 聚偏氟乙烯树脂的溶剂的一级沉浸液中 4 秒, 通过牵引进入 5% (wt) 的聚偏氟乙烯树脂溶剂的二级凝胶液中沉淀 60 秒, 再经过漂洗和亲水处理, 送至收集轮上。所述的亲水剂系由丙三醇 50% (wt), 羟丙基纤维素 0.1% (wt) 和曲通型乳化剂 1.0% (wt) 组成。由此所得的中空纤维外压超滤膜断面由外至内分别为外表层 1, 海绵状结构支撑层 2, 内表层 3, 呈双皮层结构 (参见附图 1、附图 2、附图 3、附图 4 和附图 5), 膜外径为 1.25mm, 内径为 0.65mm, 孔隙率 75%, 纯水通量 450L/m².h. 25℃. 1bar, 公称平均孔径 0.045 μm, 膜抗压强度为 0.5Mpa。

实施 2 例至实施例 10 中各种材料及用量等参数分别参见表 1、表 2、表 3 和表 4, 其它部分参见实施例 1。

实施例 11: 选用上海三爱富材料公司生产的牌号为 FR904 (重均分子量 80 万道尔顿) 的聚偏氟乙烯树脂 18% (wt), 上海胜浦新材料有限公司生产的 (PVP) 聚乙烯吡咯烷酮 (重均分子量 45000 道尔顿) 12.0 % (wt), 南京金龙化工厂生产的 (重均分子量 100 万道尔顿) 聚乙烯吡咯烷酮 0.5%, 日本进口的聚乙二醇 PEG-600 8% (wt), 日本进口的吐温-80 1.5% (wt), 硝酸锂 0.5% (wt), 上海化学试剂公司生产的 N-甲基吡咯烷酮 29.5% (wt), BASF 公司生产的二甲基乙酰胺 30% (wt), 将上述物质按秩序投入溶解釜内, 在 85℃ 温度下搅拌, 制得均匀制膜液, 在 80℃ 温度釜内循环脱泡, 保持制膜液 80℃ 通过双套管喷丝头, 与喷头中心管内的复合支撑液一起喷出, 经过约 0.05 秒的蒸发, 进入 45% (wt) 的聚偏氟乙烯树脂溶剂的一级沉浸液中 3 秒, 通过牵引进入 10% (wt) 的聚偏氟乙烯树脂溶剂二级凝胶液中沉淀 80 秒, 再经过漂洗和亲水处理, 送至收集轮上。所得的中空纤维外压超滤膜断面由外至内分别为外表层 1, 海绵状结构支撑层 2, 内表层 3, 呈双皮层结构 (参见附图 1、附图 2、附图 3、附图 4 和附图 5), 膜外径为 1.25mm, 内径为 0.65mm, 孔隙率 78%, 纯水通量 450L/m².h. 25℃. 1bar, 公称平均孔径 0.045 μm, 膜抗压强度为 0.5Mpa。

实施例 12: 选用日本吴羽化学工业公司生产牌号为 1700(重均分子量 50 万道尔顿)的聚偏氟乙烯树脂 20.5%(wt), 上海胜浦新材料有限公司生产的(重均分子量 45000 道尔)聚乙烯吡咯烷酮 9.5% (wt), 聚乙二醇 PEG-400 (日本进口) 12%(wt), 乳化剂 1.0%(wt), 化学试剂氯化锂 0.5%(wt), BASF 公司生产的二甲基乙酰胺 56.5% (wt), 将上述物质按实施例 1 方法制膜, 经过约 0.02 秒的蒸发, 进入 60% (wt) 的聚偏氟乙烯树脂溶剂的一级沉浸液中 1.5 秒, 通过牵引进入 30% (wt) 的聚偏氟乙烯树脂溶剂二级凝胶液中沉淀 30 秒, 所得的中空纤维外压超滤膜双皮层, 膜断面呈现海绵状结构, 膜外径为 1.25mm, 内径为 0.65mm, 孔隙率 80%, 纯水通量 $750\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. 25°C . 1bar, 公称平均孔径 $0.06\ \mu\text{m}$, 膜抗压强度 $\geq 0.5\text{Mpa}$.

实施例 13: 选用 SOLVAY 公司生产牌号为 SOLEF6020(重均分子量为 40 万道尔顿)的聚偏氟乙烯树脂 20.5% (wt), 上海胜浦新材料有限公司生产的(重均分子量 45000 道尔顿)聚乙烯吡咯烷酮 10.5% (wt), 聚乙二醇 PEG-300 (日本进口) 10%(wt), 聚乙烯醇 1.5% (wt), 20%的醋酸钠水溶液 5% (wt), BASF 公司生产的溶剂二甲基乙酰胺 52.5% (wt), 将上述物质按实施例 1 方法制膜。经过约 0.2 秒的蒸发, 进入 80% (wt) 的聚偏氟乙烯树脂溶剂的一级沉浸液中 2.0 秒, 通过牵引进入 20% (wt) 的聚偏氟乙烯树脂溶剂二级凝胶液中沉淀 4 秒, 所得的中空纤维外压超滤膜双皮层, 膜断面呈现海绵结构, 膜外径 1.25 mm, 内径 0.65 mm, 孔隙率 80%, 纯水通量 $460\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. 25°C . 1bar, 公称平均孔径 $0.055\ \mu\text{m}$, 膜抗压强度为 0.5Mpa。

实施例 14: 选用 SOLVAY 公司生产的牌号为 SOLEF6030(重均分子量 50 万道尔顿)的聚偏氟乙烯树脂 19.0% (wt), 上海胜浦新材料有限公司生产的聚乙烯吡咯烷酮(K-17) 9.0% (wt), 日本进口的聚乙二醇 PEG-300 11% (wt), 聚乙烯醇 4% (wt), 日本进口的吐温-80 2.0% (wt), 化学纯磷酸三乙酯 5% (wt), BASF 公司的二甲基甲酰胺 50%(wt), 将上物质按实例 1 方法制膜, 经过约 0.15 秒的蒸发, 进入 50% (wt) 的聚偏氟乙烯树脂溶剂的一级沉浸液中 2.5 秒, 通过牵引进入 25% (wt) 的聚偏氟乙烯树脂溶剂二级凝胶液中沉淀 120 秒, 所得的中空纤维外压超滤膜双皮层, 膜断面呈现海绵结构, 膜外径 1.2 mm, 内径 0.6 mm, 孔隙率 75%, 纯水通量 $450\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. 25°C . 1bar, 公称平均孔径 $0.015\ \mu\text{m}$, 膜抗压强度为 0.5Mpa。

表 1: 本发明中制膜液配方

名称	实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PVDf	配比 wt%	18	20.5	20.5	19	20	25	20	22	19	23
	特性粘度	1.95	1.75	1.7	1.75	1.8	1.65	1.85	1.68	1.87	1.65
	重均分子量 (万道尔顿)	80	50	45	50	60	40	65	40	68	40
	聚乙 烯吡咯烷酮 wt%	k-30:12 k-90:0.5	K-30:9.5	K-30:10.5	K-17:9.0	K-17:12	K-17:10.0	K-30:8	K-17:12	K-30:10	K-30:8
有机添加剂	聚乙 二醇 wt%	PEG-600 8	PEG-400 12	PEG-300 10	PEG-300 11	PEG-600 12	PEG-600 12	PEG-800 10	PEG-400 10	PEG-600 10	PEG-400 5
	聚乙 烯醇 wt%			1.5	4.0		2	2			8
	吐温型乳化剂 wt%	1.5			2.0			2		2.0	
	曲通类乳化剂 wt%		1.0			1.0			0.5		1.0
无机添加剂	氯化锂 wt%		0.5					4.0	3.5		
	硝酸锂 wt%	0.5								3.0	
	醋酸钠 wt%			5.0							
	硝酸钠 wt%						1.0				0.5
溶剂	N- 甲 基 吡 咯 烷 酮 wt%	29.5						10		50	50
	二 甲 基 甲 酰胺 wt%				50				50		
	二 甲 基 乙 酰胺 wt%	30	56.5	52.5			40	44			
	二 甲 基 亚 砷 wt%					55				6	
	磷酸三乙酯 wt%				5				2		4.5

表 2: 本发明中亲水剂的配方

名称	实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
亲水剂	丙三醇 wt%	50	60	45	35	35	50	50	50	10	80
	羟丙基纤维素 wt%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	5.0	0.05
	曲通型乳化剂 wt%	1.0	0.5	1.0	5.0	1.0	2.0	1.0	1.0	5.0	1.0

表 3: 本发明中复合支撑液的配方

名称	实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
偏氟乙烯的溶剂		50	45	40	45	42	60	80	45	50	10
醇类与多元醇类		8	10	12	10	10	9	5	10	11	30
表面活性剂		5	0.5	1	2.0	2	0.5	0.5	2	3	5
去离子水		37	44.5	47	43	46	30.5	14.5	43	36	55

表 4: 本发明中的成膜性能

性能	实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
公称孔径 μm		0.045	0.06	0.055	0.05	0.025	0.01	0.032	0.022	0.06	0.045
孔隙率%		75	80	80	75	80	70	80	80	80	85
纯水透过量 $L/m^2 \cdot h, 25^\circ C, 1bar$		450	750	500	450	300	150	220	350	800	600
抗压强度 MPa		0.50	0.55	0.52	0.54	0.52	0.51	0.51	0.53	0.50	0.50

权 利 要 求

1. 一种沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法，其特征在于它系经过下述步骤完成：

a、将下述物质加入反应釜中，在一定的温度下，溶解搅拌制成制膜液：

聚偏氟乙烯	18-25%（重量比）
有机添加剂	22-25%（重量比）
无机添加剂	0.5-5.0%（重量比）
溶剂	59.5-45.0%（重量比）；

b、上述制膜液通过双套管喷头，与置于喷头中心管内的复合支撑液一同喷出；

c、经迅速蒸发后，所述的制膜液与管内的复合支撑液一同进入一级沉浸液中，接着进入二级凝胶液中沉淀，进行二级分相凝胶；

d、经漂洗后，对该相转化膜进行亲水处理；

e、一体化连续制成双皮层、全海绵状支撑层的外压式中空纤维膜。

2. 根据权利要求 1 所述的沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法，其特征在于所述的有机添加剂是指聚乙烯吡咯烷酮类、聚乙二醇类、聚乙烯醇、吐温型乳化剂、曲通类乳化剂中的两种或两种以上，当有机添加剂超过两种时，总量加入量不变。

3. 根据权利要求 1 所述的沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法，其特征在于所述的无机添加剂是指氯化锂、硝酸锂、醋酸钠、硝酸钠溶液中的一种或两种，当有机添加剂超过两种时，总量加入量不变。

4. 根据权利要求 1 所述的沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法，其特征在于所述的溶剂是指 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、磷酸三乙酯中的一种或两种，当有机添加剂超过两种时，总量加入量不变。

5. 根据权利要求 1 所述的沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法，其特征在于所述的复合支撑液是指聚偏氟乙烯的溶剂 10-80%（重量比）、醇类与多元醇类 5-30%（重量比）、表面活性剂 0.5-5%（重量比），其余为去离子水。

6. 根据权利要求 1 所述的沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法, 其特征在于所述的聚偏氟乙烯的特性粘度为 1.65-2.00, 重均分子量为 40 万至 80 万道尔顿。

7. 根据权利要求 1 所述的沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法, 其特征在于所述的聚偏氟乙烯的特性粘度的优化值为 1.75-1.85, 重均分子量为 50 万-70 万道尔顿; 当聚偏氟乙烯超过一种时, 总量加入量不变。

8. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 所述的沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法, 其特征在于所述的有机添加剂可以是聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 其重均分子量范围是 11000-100 万道尔顿; 所述的有机添加剂的比例为 22%-25% (重量比)。

9. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 所述的沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法, 其特征在于所述分相凝胶前的蒸发时间为 0.02 秒-0.2 秒; 所述的一级沉浸液的组份是聚偏氟乙烯的溶剂为 40-80% (重量比), 凝胶时间为 1.5 秒-4.0 秒; 二级凝胶液的组份是聚偏氟乙烯的溶剂为 5-30% (重量比), 凝胶时间为 4.0 秒-120 秒。

10. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 所述的沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法, 其特征在于所述的亲水剂为 10-80% (重量比) 的丙三醇、0.05-5% (重量比) 的羟丙基纤维素、0.5-5% (重量比) 的曲通型乳化剂中的一种或多种。

11. 根据权利要求 8 所述的沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法, 其特征在于所述的亲水剂为 10-80% (重量比) 的丙三醇、0.05-5% (重量比) 的羟丙基纤维素、0.5-5% (重量比) 的曲通型乳化剂中的一种或多种。

12. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 所述的沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法所得制品, 其特征在于所述的中空纤维膜为内外双皮层结构, 所述的外皮层比内皮层致密, 其间的膜断面的支撑体为全海绵状结构, 且超滤膜公称孔径为 0.01-0.06 μm , 纯水透过通量为 150-800L/m².h. 25°C. 1bar, 孔隙率 70-85%, 纤维膜抗压 $\geq 0.5\text{Mpa}$ 。

13. 根据权利要求 8 所述的沉浸凝胶法纺制外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜的制法所得制品, 其特征在于所述的中空纤维膜为内外双皮层结构, 所述的

外皮层比内皮层致密，其间的膜断面的支撑体为全海绵状结构，且超滤膜公称孔径为 0.01-0.06 μm ，纯水透过通量为 150-800L/m².h. 25°C. 1bar，孔隙率 70-85%，纤维膜抗压 $\geq 0.5\text{Mpa}$ 。

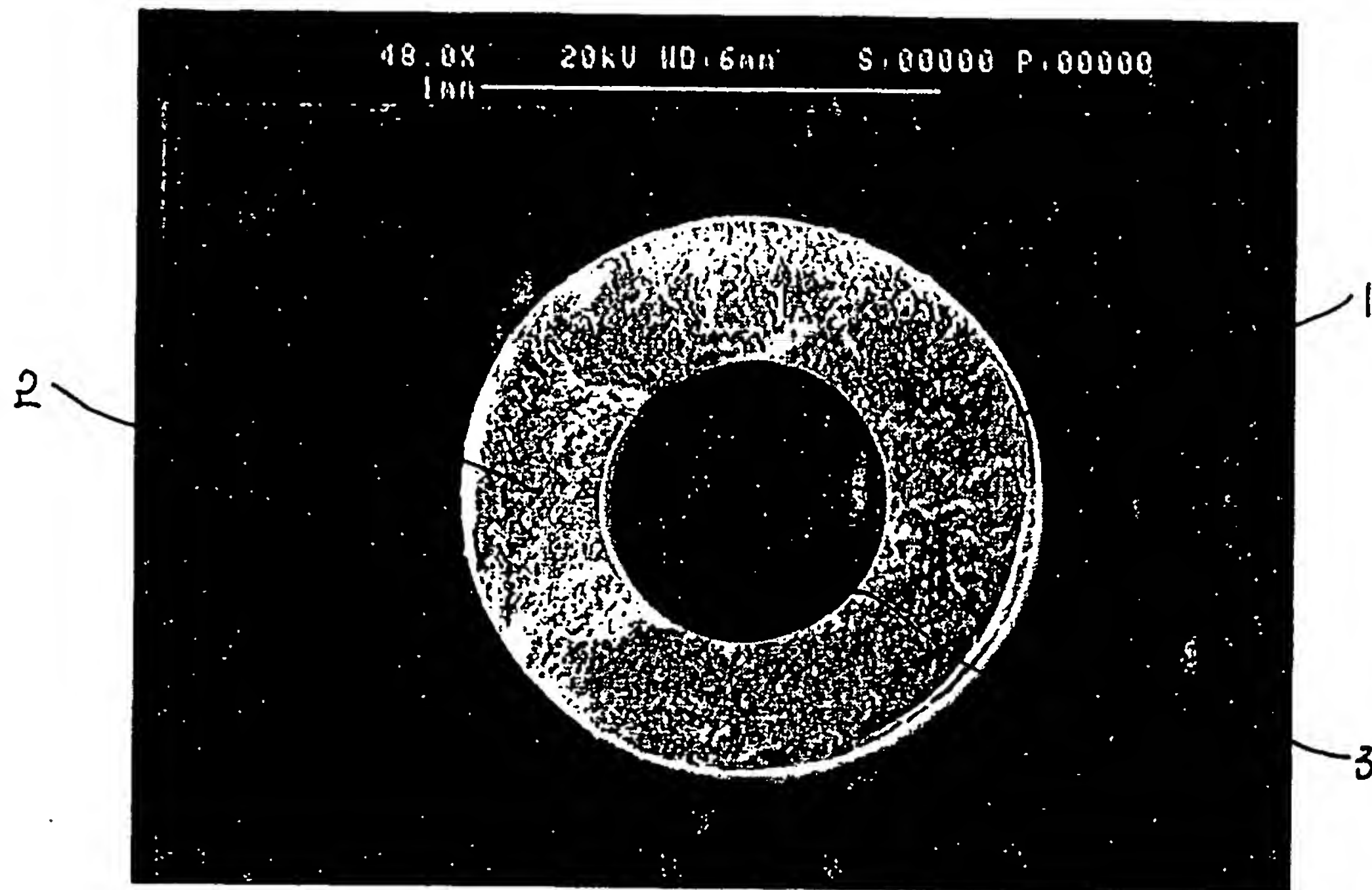


图 1

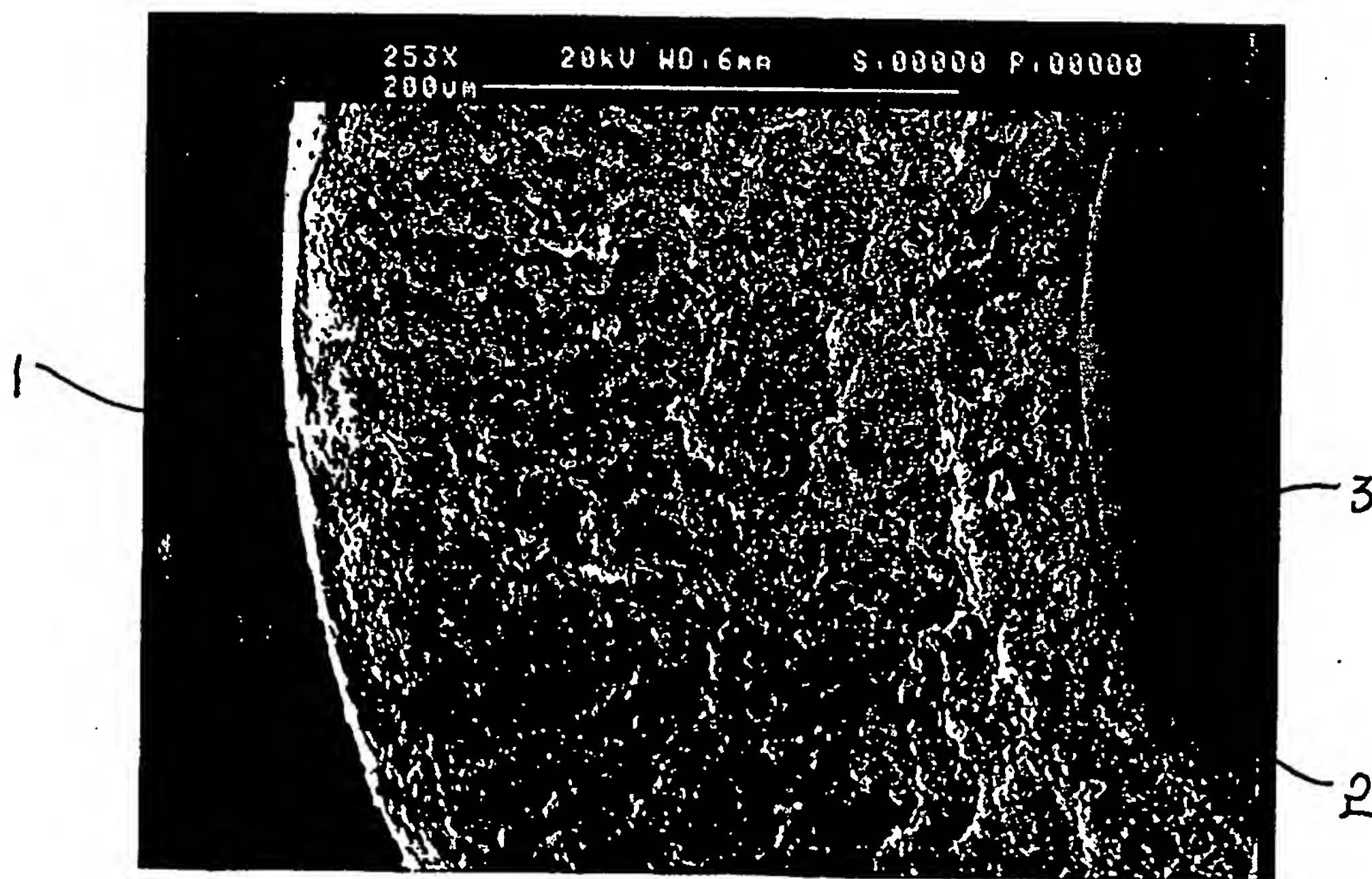


图 2

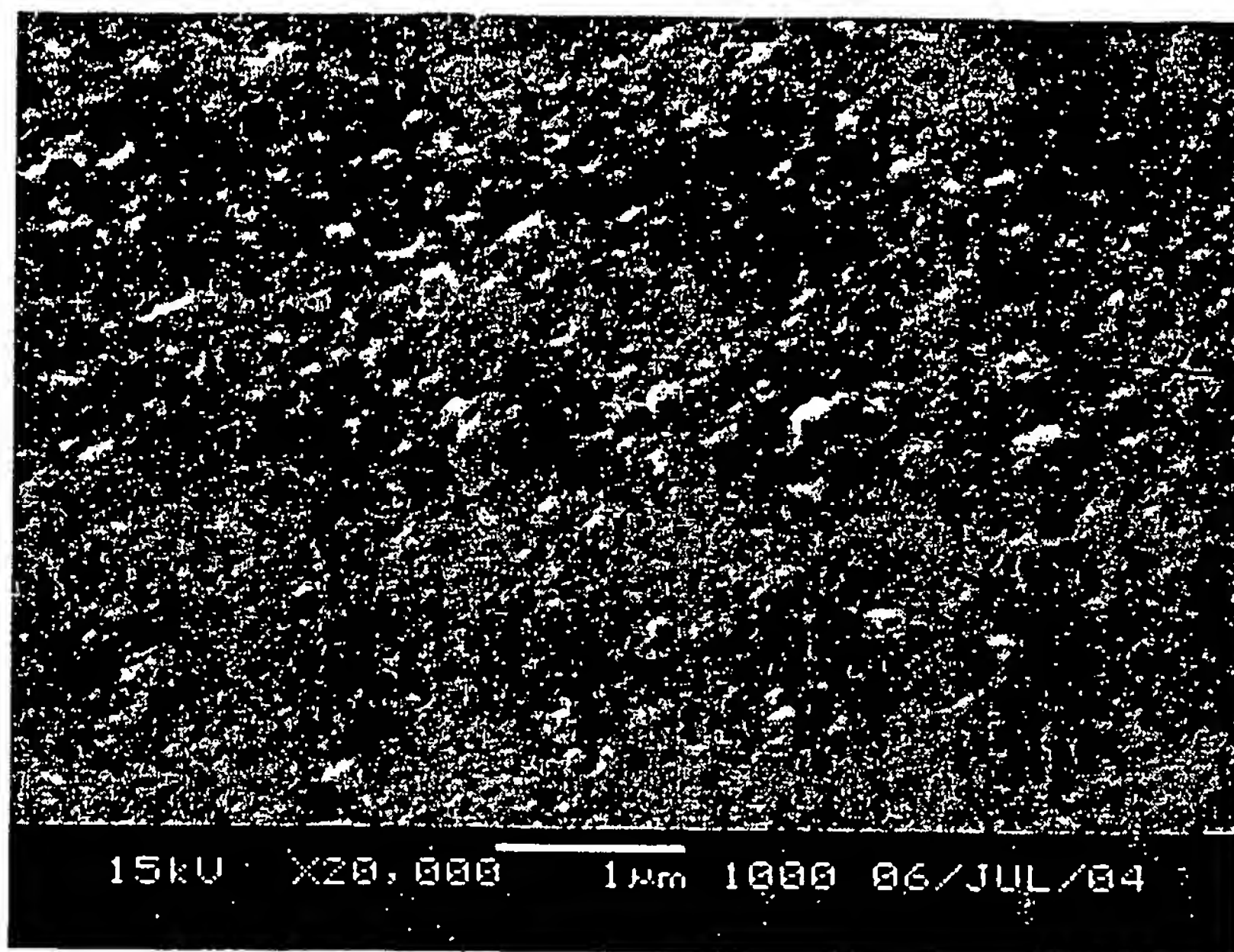


图 3

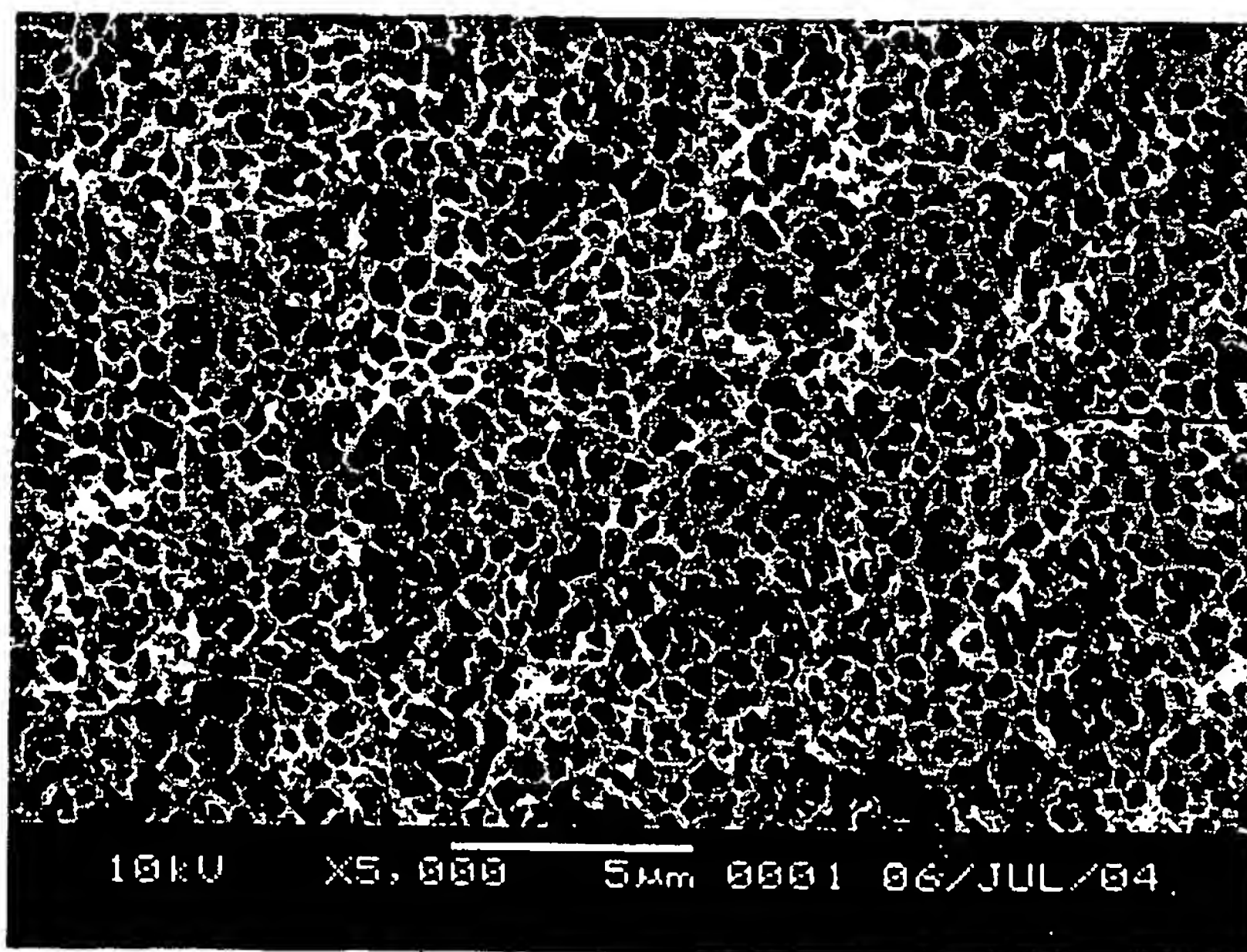


图 4

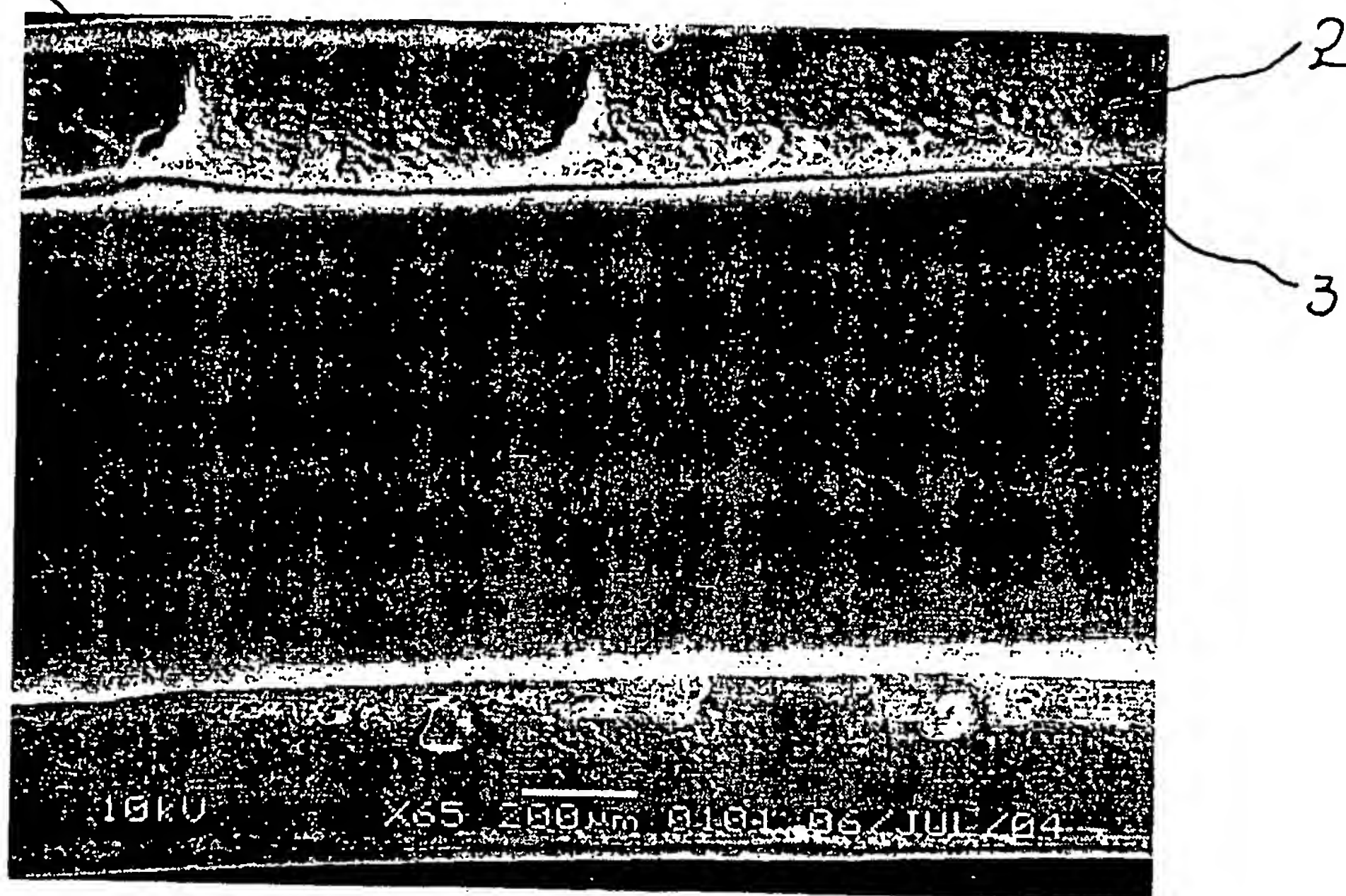


图 5

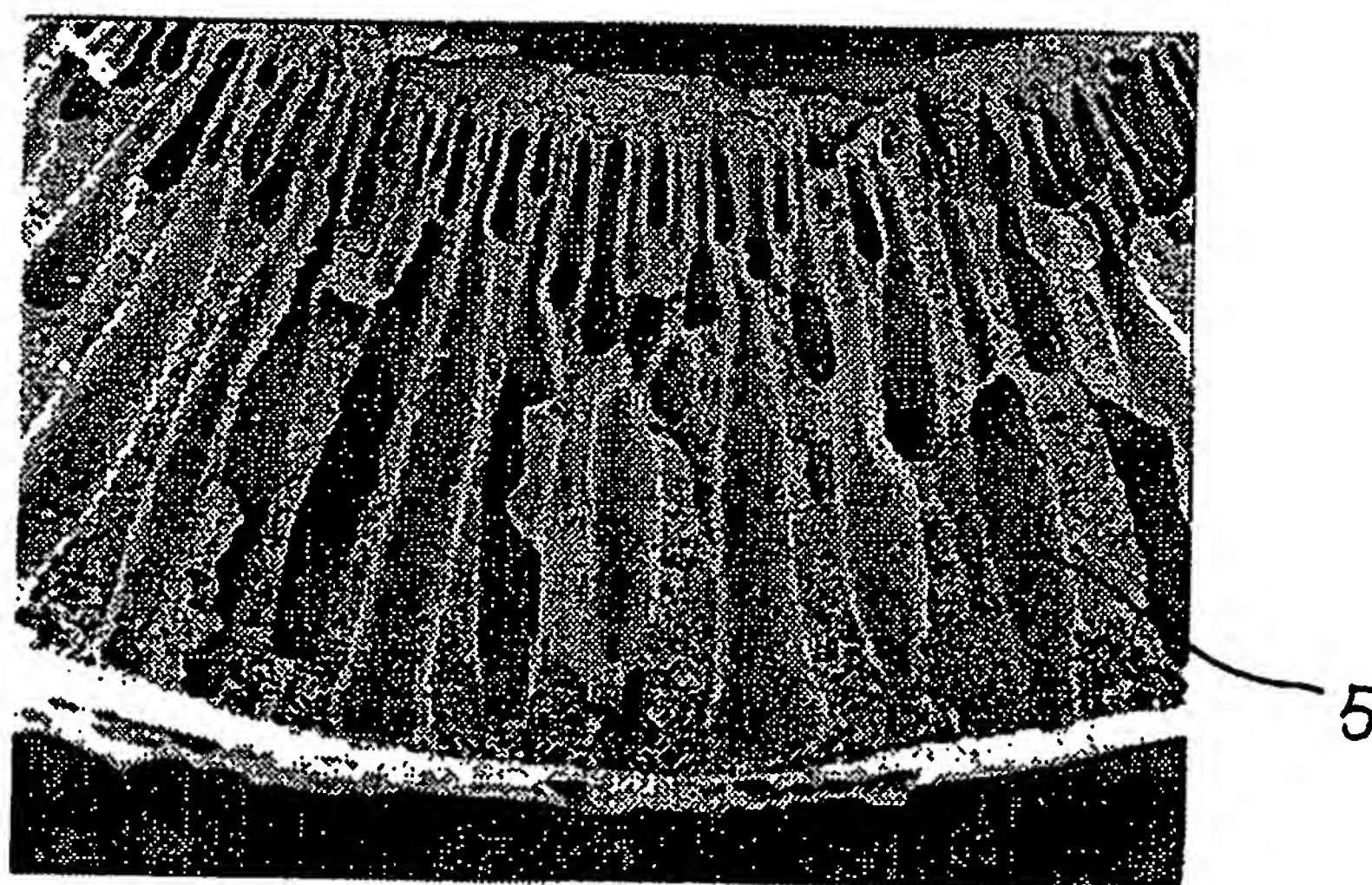


图 6

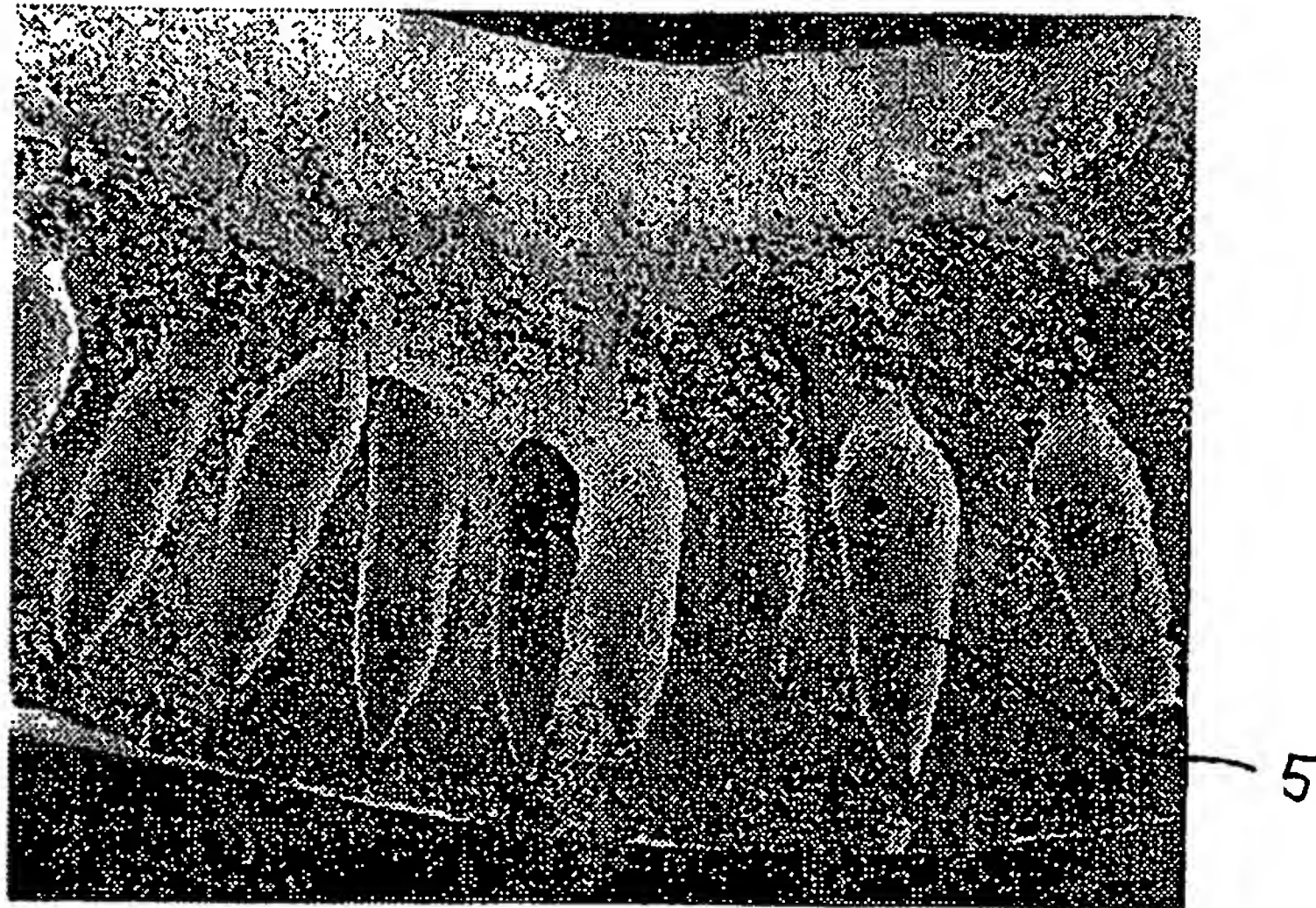


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2004/000899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 B01D71/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC,PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1128176 A (MOTI-N) 07.Aug.1996(07.08.1996) the whole document	1-13
A	CN 1203119 A (MOTI-N) 30.Dec.1998(30.12.1998) the whole document	1-13
A	WO 9967013 A1 (ASAH) 29.Dec.1999(29.12.1999) abstract	1
A	WO 03031038 A (TORA) 17.Apr.2003(17.04.2003) abstract	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02.Nov.2004(02.11.2004)

Date of mailing of the international search report

02.11.2004

Name and mailing address of the ISA/

State Intellectual Property Office of the P.R.China
No.6 xitu cheng Road Haidian District Beijing,P.R.China

Authorized officer

Zhangli

Telephone No. (86-10)62084740

Facsimile No. (86-10)62019451

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2004/000899

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1128176 A	07-08-1996	CN 1050773 B	29-03-2000
CN 1203119 A	30-12-1998	CN 1103241 B	19-03-2003
WO 9967013 A1	29-12-1999	JP 10168218 A	23-06-1998
		AU 8037198 A	10-01-2000
		EP 1010457 A	21-06-2000
		AU 736329 B	26-07-2001
		US 6299773 B	09-10-2001
WO 03031038 A1	22-05-2003	US 2003094409 A	22-05-2003

A. 主题的分类

IPC7 B01D71/34

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC7 B01D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC,PAJ

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 1128176 A (MOTI-N) 07.8 月 1996(07.08.1996) 全文	1-13
A	CN 1203119 A (MOTI-N) 30.12 月 1998(30.12.1998) 全文	1-13
A	WO 9967013 A1 (ASAH) 29.12 月 1999(29.12.1999) 摘要	1
A	WO 03031038 A1 (TORA) 17.4 月 2003(17.04.2003) 摘要	1

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇
引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引
用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了
理解发明之理论或原理的在后文件“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的
发明不是新颖的或不具有创造性“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件
结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,
要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

02.11 月 2004(02.11.2004)

国际检索报告邮寄日期

02 月 2004 (02.12.2004)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

张丽

电话号码: (86-10)62084740

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2004/000899

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1128176 A	07-08-1996	CN 1050773 B	29-03-2000
CN 1203119 A	30-12-1998	CN 1103241 B	19-03-2003
WO 9967013 A1	29-12-1999	JP 10168218 A	23-06-1998
		AU 8037198 A	10-01-2000
		EP 1010457 A	21-06-2000
		AU 736329 B	26-07-2001
		US 6299773 B	09-10-2001
WO 03031038 A1	22-05-2003	US 2003094409 A	22-05-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.